

1 improved surfactant, emulsion and gellant  
 2 characteristics are obtained from mud additives  
 3 designed to effect the mud emulsion and convey suitable  
 4 rheology to the system.

5

6 The structure of the linear alkyl benzene used as the  
 7 hydrocarbon phase of the drilling fluid emulsion is  
 8 given by the formula:

9



11

12 where n is an integer from 4 to 40,  
 13 preferably 4 to 30 and most preferably 4  
 14 to 20.

15

16 The minimisation of branched alkyl benzene content is  
 17 necessary to maximise biodegradability of the fluid.

18

19 Suitable compounds may for example be produced by the  
 20 reaction of chlorinated paraffins or olefins with  
 21 benzene in the presence of Friedel-Crafts catalyst, or  
 22 the direct reaction of polyalphaolefin with benzene in  
 23 the presence of hydrogen fluoride.

24

25 The resultant LAB may then be used as the external  
 26 phase of an oil based emulsion at preferable oil/water  
 27 ratios varying from 25/75 to 100/0.

28

29 Additives may be included in the fluid such as fluid  
 30 loss additives, weighting agents such as barite and  
 31 haematite, and speciality polymers.

32

33 Gelling agents, viscosity-controlling agents and  
 34 water-soluble salts may also be present, and  
 35 hydrocarbon oil and oil-soluble ester may be included

1 in the continuous phase of the emulsion.

2

3 The emulsified water content of the drilling fluid may  
4 contain dissolved salts such as sodium chloride,  
5 potassium chloride, calcium chloride, potassium acetate  
6 or any other soluble material added to adjust the  
7 resultant salt solution and drilling fluid density or  
8 to change the brine properties to enhance drilling.

9

10 The emulsification may also contain natural brines such as  
11 sea water, aquifer fluids or may be fresh water of  
12 minimal dissolved salt content.

13

14 A component of the drilling fluid composition is  
15 preferably a surfactant which emulsifies the aqueous  
16 phase into the LAB and may typically be an organic  
17 acid, amide, ethoxylate, amine, phosphate, propoxylate  
18 or combination thereof.

19

20 Embodiments of the invention will be described by way  
21 of illustration in the following Examples.

22

23 The flash point of a series of liquid hydrocarbons has  
24 been measured by a closed cup technique in conjunction  
25 with an observed melting point (freezing temperature)  
26 for each material and kinematic viscosity at 40°C.

27

28 Oil type	Flash	Freezing	Viscosity
29	Point/°C	Point/°C	/cSt
30			
31 Conventional			
32 "clean oils"			
33 BP 83HF*	100	-32	2.9
34 Total HDF 200*	110	-30	3.2

35

1	Alpha olefins			
2	(typical)			
3	C <sub>8</sub>	15	-102	0.7**
4	C <sub>14</sub>	102	-14	2.75**
5	C <sub>18</sub>	150	+17	3.3
6				
7	Linear alkyl			
8	benzene			
9	C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	123	<-70	3
10	C <sub>10</sub> - C <sub>12</sub>	130	<-70	4
11	C <sub>11</sub> - C <sub>13</sub>	135	<-70	4
12				
13	*Trade name			
14	**Viscosity at 20°C			
15				
16	The above figures shown that LAB's exhibit very low			
17	freezing points and high flash points exceeding the			
18	performance of conventional "clean oils".			
19				
20	However, the precursor polyalphaolefins exhibit much			
21	higher freezing points at equivalent flash points which			
22	may cause problems in liquid handling under typical			
23	field conditions.			
24				
25	Drilling fluid emulsions in which linear alkyl benzene			
26	is used to replace the oil content of a conventional			
27	clean oil system have been prepared according to the			
28	procedure below.			
29				
30	An invert emulsion mud was prepared by mixing the			
31	following material quantities together on a Silverson			
32	blender at room temperature:			
33				
34		187.7 ml of hydrocarbon phase		
35		12 g	Kleemul 50 (emulsifier/surfactant)	

1 from BW Mud Ltd)  
 2 6 g Calcium oxide  
 3 6 g Emulhivis (treated organoclay  
 4 viscosifier from BW Mud Ltd)  
 5 144 ml of a 25% solution of calcium  
 6 chloride

7  
 8 Once the drilling fluids had been prepared the mud  
 9 rheologies and electrical stability were measured at  
 10 49°C, fluid loss monitored at 121°C and 500 psi  
 11 differential.

12  
 13 The prepared fluids were then hot rolled at 121°C for  
 14 16 hours and mixed properties remeasured.

15  
 16 Linear alkyl benzenes obtained from Shell Chemicals  
 17 under the trade names Dobane 83 and Dobane 103 were  
 18 compared with a conventional "clean oil" from Shell  
 19 branded as Shellsol DMA.

20  
 21 The above formulations result in 60/40 oil system of  
 22 typical North Sea composition.

23  
 24 COMPARATIVE EXAMPLE 1 using Shellsol DMA

25  
 26 Apparent viscosity 35 cP  
 27 Yield point 9.6 Pa (20 lb/100 ft<sup>2</sup>)  
 28 Plastic viscosity 25 cP  
 29 Gel strengths 5.3/5.8 Pa (11/12 lb/100 ft<sup>2</sup>)  
 30 Fluid loss 4.0 ml  
 31 Electrical stability 279 V

32  
 33 After hot rolling sample:

34  
 35 Apparent viscosity 36 cP

1	Yield point	11.5 Pa (24 lb/100 ft <sup>2</sup> )
2	Plastic viscosity	24 cP
3	Gel strengths	4.8/5.8 (10/12 lb/100 ft <sup>2</sup> )
4	Fluid loss	4.0 ml
5	Electrical stability	309 V

6

7 EXAMPLE 1

8

9 A drilling fluid was prepared using Dobane 83 a C<sub>8</sub> -  
10 C<sub>13</sub> linear alkyl benzene available from Shell Chemicals  
11 UK Ltd.

12

13	Apparent viscosity	53.5 cP
14	Yield point	16.8 Pa (35 lb/100 ft <sup>2</sup> )
15	Plastic viscosity	36 cP
16	Gel strengths	7.2/6.7 Pa (15/14 lb/100 ft <sup>2</sup> )
17	Fluid loss	2.0 ml
18	Electrical stability	166 V

19

20 After hot rolling sample:

21

22	Apparent viscosity	62 cP
23	Yield point	21.1 Pa (44 lb/100ft <sup>2</sup> )
24	Plastic viscosity	40 cP
25	Gel strengths	9.1/10.1 Pa (19/21 lb/100 ft <sup>2</sup> )
26	Fluid loss	2.2 ml
27	Electrical stability	495 V

28

29 EXAMPLE 2

30

31 A drilling fluid was prepared using Dobane 103 a C<sub>10</sub> -  
32 C<sub>13</sub> linear alkyl benzene available from Shell Chemicals  
33 UK Ltd.

34

35	Apparent viscosity	62 cP
----	--------------------	-------

1	Yield point	21.1 Pa (44 lb/100 ft <sup>2</sup> )
2	Plastic viscosity	40 cP
3	Gel strengths	9.1/8.6 Pa (19/18 lb/100 ft <sup>2</sup> )
4	Fluid loss	2.0 ml
5	Electrical stability	169 V

6

7 After hot rolling sample:

8

9	Apparent viscosity	75 cP
10	Yield point	25.9 Pa (54 lb/100 ft <sup>2</sup> )
11	Plastic viscosity	48 cP
12	Gel strengths	12.5/13.4 Pa (26/28 lb/100 ft <sup>2</sup> )
13	Fluid loss	2.4 ml
14	Electrical stability	612 V

15

16 COMPARATIVE EXAMPLE 2

17

18 A drilling fluid of 50/50 Shellsol DMA (prior  
19 art)/water ratio was prepared by blending the following  
20 materials on a Silverson emulsifier:

21

22	230 ml	Shellsol DMA
23	19.9 g	Kleemul 50
24	8.3 g	Lime
25	4.95 g	Emulhivis
26	232 ml	Water
27	46.35 g	Calcium chloride

28

29 The resultant emulsion properties were:

30

31	Apparent viscosity	32.5 cP
32	Yield point	6.2 Pa (13 lb/100 ft <sup>2</sup> )
33	Plastic viscosity	26 cP
34	Gel strengths	3.4/3.4 Pa (7/7 lb/100 ft <sup>2</sup> )
35	Electrical stability	129 V

1

2 It is clear that in comparison with Comparative Example  
3 1 the electrical stability value and hence emulsion  
4 stability of the drilling fluid is much reduced.

5

6 EXAMPLE 3

7

8 A drilling fluid according to the formulation given in  
9 Comparative Example 2 was produced using Dobane 83 in  
10 place of Shellsol DMA.

11

12 The resultant emulsion properties were:

13

14 Apparent viscosity (49°C)	65 cP
15 Yield point	21.1 Pa (44 lb/100 ft <sup>2</sup> )
16 Plastic viscosity	43 cP
17 Gel strengths	8.6/8.6 Pa (18/18 lb/100 ft <sup>2</sup> )
18 Electrical stability	192 V

19

20 A comparison of the properties of this 50/50 emulsion  
21 drilling fluid with the fluid produced in Example 1 at  
22 a 60/40 ratio demonstrates no loss in electrical  
23 stability. That is, the linear alkyl benzene results  
24 in a high stability emulsion although the water content  
25 has increased.

26

27 EXAMPLE 4

28

29 A drilling fluid according to the formulation in  
30 Comparative Example 2 was produced using Dobane 103 in  
31 place of Shellsol DMA.

32

33 The resultant emulsion properties were:

34

35 Apparent viscosity (120°F) 75.5 cP

1	Yield point	24.5 Pa (51 lb/100 ft <sup>2</sup> )
2	Plastic viscosity	50 cP
3	Gel strengths	10.1/11.5 Pa (21/24 lb/100 ft <sup>2</sup> )
4	Electrical stability	153 V

5  
6 In comparison with Example 2 using a higher 60/40  
7 oil/water ratio the 50/50 emulsion produced shows an  
8 emulsion electrical stability of similar value, that is  
9 of enhanced performance compared to the prior art clean  
10 oil system of Comparative Example 2.

11  
12 Linear alkyl benzene therefore demonstrates improved  
13 stability in high water content drilling fluids and  
14 produces fluids of satisfactory rheology, fluid loss  
15 and thermal stability suitable for drilling operations.

16  
17 EXAMPLE 5

18  
19 A drilling fluid was prepared using PETRELAB P 400, a  
20 linear alkyl benzene of C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> alkyl side chain  
21 produced by Petroquimica Expanola (PETRESA) of Spain  
22 and commercially available as a detergent alkylate.

23  
24 The formulation was compared against the base oil BP  
25 83HF, a conventional clean oil produced by BP  
26 Chemicals.

27  
28 Fluids were mixed using a laboratory blender to give a  
29 50/50 system of the following composition:

30		
31	109.1 ml	P 400 or BP 83HF
32	12 g	Kleemul 50 surfactant emulsifier
33	6 g	lime
34	2 g	Perchem DMB organoclay gellant
35		from Akzo Chemicals



1                   128.2 ml       water  
 2                   56.2 g       calcium chloride (82-85%)  
 3                               barite to give a density of 1.43  
 4                               (12 ppg)

5  
 6 Each fluid was tested for rheology at 49°C and then hot  
 7 rolled at 121°C for 16 hours before remeasuring  
 8 properties.

Oil Phase	Akyl benzene P 400 Clean Oil BP 83HF			
	BHR	AHR	BHR	AHR
12 Apparent viscosity/cP	92	93	65	79
13 Yield point/Pa	12.5	27.8	10.6	17.3
14 Plastic viscosity/cP	79	64	54	61
15 Gels/Pa	4.8/8.2	4.8/9.1	2.9/4.8	3.8/6.2
16 Electrical stability/V	418	580	460	561
17 Fluid loss at:				
18 500 psi/121°C	-	4.4 ml	-	7.6 ml

19  
 20 The use of an alkylbenzene P 400 gives improved  
 21 rheology (increased yield point and gel strengths) and  
 22 improved fluid loss control.

23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35

1   Claims

2

3   1   Drilling fluid comprising an emulsion whose  
4       continuous phase comprises a linear alkyl benzene.

5

6   2   Drilling fluid according to Claim 1, in which the  
7       linear alkyl benzene contains an alkyl group having  
8       from 4 to 40 carbon atoms.

9

10   3   Drilling fluid according to Claim 1, in which the  
11       linear alkyl benzene contains an alkyl group having  
12       from 4 to 30 carbon atoms.

13

14   4   Drilling fluid according to Claim 1, in which the  
15       linear alkyl benzene contains an alkyl group having  
16       from 4 to 20 carbon atoms.

17

18   5   Drilling fluid according to any one of the  
19       preceding Claims, in which the ratio of total  
20       linear alkyl benzene to water in the emulsion is  
21       from 25/75 to 100/0 by volume.

22

23   6   Drilling fluid according to any one of the  
24       preceding Claims, containing also a surface active  
25       agent.

26

27   7   Drilling fluid according to any one of the  
28       preceding Claims, containing also a gelling agent.

29

30   8   Drilling fluid according to Claim 7, in which the  
31       gelling agent is selected from clay, modified  
32       organoclays, polymers and resins.

33

34   9   Drilling fluid according to any one of the  
35       preceding Claims, containing also a weighting

- 1 agent.
- 2
- 3 10 Drilling fluid according to Claim 9 , wherein the
- 4 weighting agent is barite.
- 5
- 6 11 Drilling fluid according to any one of the
- 7 preceding claims, containing also a water-soluble
- 8 salt.
- 9
- 10 12 Drilling fluid according to any one of the
- 11 preceding claims, containing also a material which
- 12 controls fluid loss.
- 13
- 14 13 Drilling fluid according to any one of the
- 15 preceding claims, containing also a
- 16 viscosity-controlling agent.
- 17
- 18 14 Drilling fluid according to any one of the
- 19 preceding claims, containing also a hydrocarbon oil
- 20 in the continuous phase of the emulsion.
- 21
- 22 15 Drilling fluid according to any one of the
- 23 preceding Claims, containing also an oil-soluble
- 24 ester in the continuous phase of the emulsion.
- 25
- 26 16 Drilling fluid substantially as hereinbefore
- 27 described with reference to any one of Examples 1
- 28 to 5.

29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

- 17 -

**Patents Act 1977**  
**Examiner's report to the Comptroller under**  
**Section 17 (The Search Report)**

Application number

GB 9215569.6

**Relevant Technical fields**

(i) UK Cl (Edition K ) E1F (FGP)

(ii) Int Cl (Edition 5 ) C09K

**Databases (see over)**

(i) UK Patent Office

(ii) ONLINE DATABASE: WPI

Search Examiner

D B PEPPER

Date of Search

25 AUGUST 1992

Documents considered relevant following a search in respect of claims

1-16

Category (see over)	Identity of document and relevant passages	Relevant to claim(s)
	NONE	

Category	Identity of document and relevant passages	Relevance to claim(s)

### Categories of documents

**X:** Document indicating lack of novelty or of inventive step.

**Y:** Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of the same category.

**A:** Document indicating technological background and/or state of the art.

**P:** Document published on or after the declared priority date but before the filing date of the present application.

**E:** Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of the present application.

**&:** Member of the same patent family, corresponding document.

**Databases:** The UK Patent Office database comprises classified collections of GB, EP, WO and US



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 024 123 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
02.08.2000 Bulletin 2000/31

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C07C 6/04**

(21) Numéro de dépôt: 00400051.9

(22) Date de dépôt: 11.01.2000

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:  
• Commereuc, Dominique  
92190 Meudon (FR)  
• Mikitenko, Paul  
78590 Noisy le Roi (FR)

(30) Priorité: 29.01.1999 FR 9901277

(74) Mandataire:  
Andréeff, François et al  
Département Brevets,  
Institut Français du Pétrole,  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil Malmaison (FR)

(71) Demandeur:  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

**(54) Procédé de métathèse des oléfines en présence d'un agent stabilisant du catalyseur**

(57) Procédé catalytique de métathèse des oléfines en présence d'un catalyseur et d'un agent stabilisant injecté dans le milieu réactionnel. Application en particulier au rééquilibrage entre elles des oléfines légères issues du craquage à la vapeur ou du craquage catalytique (FCC), telles que l'éthylène, le propylène, les butènes ou les pentènes.

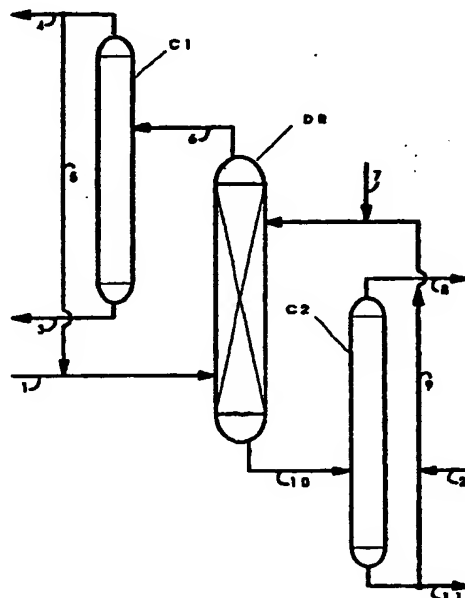


Figure 1

## Description

[0001] La présente invention concerne un procédé catalytique de métathèse des oléfines en présence d'un agent stabilisant permettant de réduire la désactivation du catalyseur. L'invention s'applique très avantageusement lorsque la réaction est conduite dans une colonne de distillation comportant au moins une zone réactive catalytique, appelée dans la suite colonne de distillation réactive.

[0002] La métathèse des oléfines est une réaction équilibrée qui consiste en une redistribution statistique des groupements alkylidènes des oléfines qui sont mises en présence. Elle présente un grand intérêt pratique, par exemple pour le rééquilibrage entre elles des oléfines légères issues du craquage à la vapeur ou du craquage catalytique (FCC), ou éventuellement d'une réaction de Fischer-Tropsch, telles que l'éthylène, le propylène, les butènes ou les pentènes. De façon générale, elle est catalysée par les composés du tungstène, du molybdène ou du rhénium. A cause de sa nature statistique, la réaction fournit comme produit un mélange en général complexe, qu'il est nécessaire de fractionner pour pouvoir recycler au réacteur les réactifs non convertis afin d'augmenter leur taux de conversion.

[0003] La réaction de métathèse est habituellement réalisée soit en batch, soit en continu) en utilisant un réacteur dans lequel le catalyseur est sous la forme d'un lit fixe, d'un lit agité, d'un lit mobile, ou d'un lit fluidisé. A la fin de la réaction (en batch), ou à la sortie du réacteur (en continu), l'effluent est dirigé vers des colonnes de distillation pour séparer les produits et les réactifs non transformés. Les schémas des procédés de métathèse sont donc en général complexes en raison de la nature équilibrée de la réaction.

[0004] L'utilisation d'une colonne de distillation réactive dans laquelle la réaction de métathèse et la séparation des réactifs et des produits se fait simultanément, peut alors, dans son principe, présenter de nombreux avantages, ainsi qu'il est décrit dans le brevet US 4 709 115 pour la dismutation du butène-1. Dans ce cas, la séparation in situ, d'une part des réactifs et des produits, d'autre part des produits entre eux, permet d'augmenter de façon notable la conversion des réactifs, et aussi la sélectivité de la réaction en diminuant les possibilités de réactions secondaires des produits entre eux. La possibilité d'utilisation d'une distillation réactive en métathèse est également mentionnée dans le brevet EP 832 867.

[0005] Cependant, on a constaté que les catalyseurs de métathèse, qu'ils soient à base de tungstène, de molybdène ou de rhénium, se désactivent rapidement au cours du temps, et nécessitent donc de fréquentes régénérations. La méthode de régénération diffère peu selon le métal et comporte presque toujours au moins une phase de calcination du catalyseur à haute température, par exemple entre 400 et 1000 °C. Ceci ne pose pas de problème particulier pour la mise

en oeuvre lorsque le catalyseur est placé en lit fixe dans un réacteur conçu en conséquence, ou bien transféré du réacteur dans un régénérateur grâce à un lit mobile ou un lit fluidisé. Par contre, la fréquence des régénérations réduit considérablement la productivité de l'installation.

[0006] La nécessaire mise en oeuvre de régénérations fréquentes est au contraire un problème pratiquement insoluble si le catalyseur est placé à l'intérieur d'une colonne de distillation comportant des plateaux ou du garnissage destinés à favoriser le contact liquide-vapeur. La technologie de la distillation réactive n'est ainsi pas applicable au niveau industriel avec les catalyseurs de métathèse conventionnels.

[0007] Il a maintenant été trouvé de façon inattendue que l'injection en continu, séparément ou avec la charge de métathèse, d'un composé de l'aluminium  $X_qAlR'_r$ , permet de réduire considérablement la désactivation du catalyseur. Ainsi, il est possible d'envisager la mise en oeuvre de la métathèse, soit dans un réacteur conventionnel avec des régénérations beaucoup plus espacées, soit dans une colonne de distillation réactive.

[0008] L'invention concerne donc précisément un procédé de métathèse d'oléfines en présence d'un catalyseur et d'un agent stabilisant injecté dans le milieu réactionnel. Cela signifie que l'agent stabilisant est injecté pendant tout le temps de déroulement du procédé de métathèse, l'injection ayant lieu de façon continue ou discontinue.

[0009] Un objet de l'invention est plus précisément un procédé de métathèse des oléfines, dans lequel il est injecté dans le milieu réactionnel un composé de l'aluminium  $X_qAlR'_r$ , dans lequel X est un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxydes et les aryloxydes  $RO-$ , les sulfures  $RS-$  et les amidures  $R_2N-$ , R est un reste hydrocarbyle contenant de 1 à 40 atomes de carbone,  $R'$  est un reste alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, q et r sont égaux à 1 ou 2 de telle façon que la somme  $q+r$  soit égale à 3.

[0010] Le composé d'aluminium stabilisant répond à la formule générale  $X_qAlR'_r$ . Dans cette formule, X est un radical choisi dans le groupe formé par les alkoxydes et les aryloxydes  $RO-$ , les sulfures  $RS-$  et les amidures  $R_2N-$ , R est un reste hydrocarbyle contenant de 1 à 40 atomes de carbone, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, aryle ou cycloalkyle substitués, de préférence un reste hydrocarbyle de 2 à 30 atomes de carbone, ce reste pouvant être substitué par au moins un groupe alkoxy ou au moins un halogène. A titre d'exemple, et sans que la liste soit limitative, R peut être un reste éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, cyclohexyle, benzyle, diphenylméthyle, phényle, méthyl-2-phényle, méthyl-4-phényle, méthoxy-2-phényle, méthoxy-4-phényle, diméthyl-2,6-phényle, diisopropyl-2,6-phényle, t-butyl-2-phényle, t-butyl-2-méthyl-4-phényle, di-t-butyl-2,6-phényle, di-t-butyl-2,6-méthyl-4-phényle, tri-t-butyl-2,4,6-phényle, phényl-2-phényle, diphenyl-2,6-phényle, fluoro-2-phényle, fluoro-4-phé-

nyle, pentafluorophényle. Dans les amidures  $R_2N-$ ,  $R_2$  peut constituer avec l'azote un hétérocycle azoté, tel que la pyrrolidine ou la pipéridine.  $R'$  est un reste alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, isobutyle,  $q$  et  $r$  sont égaux à 1 ou 2 de telle façon que la somme  $q + r$  soit égale à 3.

[0011] On citera comme composés d'aluminium préférés ceux répondant à la formule générale  $(RO)_qAlR'_r$ , dans laquelle  $R$  est un reste hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les restes alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, aryle ou cycloalkyle substitués, un reste hydrocarbyle de 2 à 30 atomes de carbone, ce reste pouvant être substitué par au moins un groupe alkoxy ou au moins un halogène, les restes aryle et aryle substitué étant préférés.  $R'$  est choisi dans le groupe formé par les restes méthyle, éthyle, isobutyle, les restes contenant de 1 à 20 atomes de carbone, les restes contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

[0012] Les composés d'aluminium plus particulièrement préférés sont choisis dans le groupe formé par le bis-(di-*t*-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-isobutyl-aluminium, le bis-(di-*t*-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-éthyl-aluminium, le bis-(di-*t*-butyl-2,6-méthyl-4-phénoxy)-méthyl-aluminium.

[0013] La préparation des composés  $X_qAlR'_r$  est connue dans la littérature. Tout procédé de préparation de ces composés convient. Dans le cas des composés  $(RO)_qAlR'_r$  (cas où  $X = RO-$ ), on peut par exemple faire réagir un alcool ou un phénol  $ROH$  avec un trialkylaluminium  $AlR'_3$  dans un solvant organique, par exemple un hydrocarbure ou un éther.

[0014] L'agent stabilisant injecté joue donc le rôle d'agent anti-désactivation, c'est-à-dire qu'il réduit la désactivation du catalyseur, et donc permet d'augmenter la durée de cycle entre deux régénérations du catalyseur, réduisant ainsi considérablement la fréquence de ces régénérations.

[0015] L'invention s'applique pour tout catalyseur de métathèse, par exemple les catalyseurs conventionnellement utilisés et comprenant au moins un élément choisi parmi le rhénium, le molybdène et le tungstène, le rhénium étant préféré. Parmi les catalyseurs conventionnels contenant du rhénium, on peut citer les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 795 734 et US 5 449 852.

[0016] Des catalyseurs de métathèse à base de rhénium beaucoup plus actifs que les catalyseurs conventionnels ont été décrits dans le brevet EP 769 323. Ils comprennent au moins trois composants: un support poreux minéral, 0,01 à 20 % en poids de rhénium sous forme d'oxyde, et 0,01 à 10 % en poids d'aluminium introduit sous forme d'un composé d'aluminium promoteur de formule générale  $(RO)_qAlR'_r$ , dans laquelle  $R$  est un reste hydrocarbyle contenant de 1 à 40 atomes de carbone,  $R'$  est un reste alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,  $q$  et  $r$  sont égaux à 1 ou 2 de telle façon que la somme  $q + r$  soit égale à 3, un traitement thermique

suivant l'imprégnation.

[0017] Dans le cas de ces catalyseurs de métathèse non conventionnels à base de rhénium, le composé d'aluminium de formule générale  $(RO)_qAlR'_r$  est donc utilisé à la fois comme promoteur du catalyseur au cours de sa préparation, et injecté ensuite, de préférence en continu, en tant qu'agent stabilisant de ce catalyseur.

[0018] On a repris ci-après la description du catalyseur préféré telle que dans le brevet EP 769 323.

[0019] Le support poreux minéral est avantageusement un support à caractère acide ou neutre, plus particulièrement une alumine, une silice ou une silice-alumine, ayant une surface spécifique de 10 à 400  $m^2/g$ . De préférence, le support poreux est constitué par de l'alumine ou par un composé contenant au moins 75 % en poids d'alumine, qui doit avantageusement présenter une surface appréciable, par exemple au moins 10  $m^2/g$ , et de préférence au moins 50  $m^2/g$ , et un volume de pores suffisant, par exemple au moins 0,1 ml/g, et de préférence 0,3-1 ml/g. On peut utiliser par exemple une alumine du même type que celles des catalyseurs de reformage catalytique.

[0020] Le précurseur du composé de rhénium utilisé est choisi de préférence dans le groupe formé par l'heptoxyde de rhénium, le perrhéate d'ammonium et l'acide perrhénique. Le composé du rhénium peut être introduit sur le support par exemple par sublimation en phase vapeur ou par imprégnation en solution. On préfère généralement utiliser la méthode d'imprégnation à sec, où le composé du rhénium est mis en solution dans l'eau ou dans un solvant organique, par exemple un hydrocarbure, un alcool ou un éther. On règle la quantité de rhénium sur le support par le choix de la concentration de la solution d'imprégnation, sa quantité étant telle que le volume de cette solution soit égal ou légèrement inférieur au volume poreux du solide à imprégner. Lorsque la quantité de rhénium que l'on désire imprégner est supérieure à celle que permet d'introduire une solution à sa limite de saturation, on doit effectuer l'opération en plusieurs fois, avec des séchages intermédiaires pour éliminer le solvant d'imprégnation, à une température de par exemple 90 à 250 °C, de préférence 100 à 180 °C. Ceci permet d'introduire de 0,01 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, et encore plus avantageusement de 0,5 à 8 % en poids de rhénium (exprimé en rhénium métal).

[0021] Après l'introduction du précurseur de rhénium sur le support, on effectue un séchage à une température de par exemple 90 à 250 °C, de préférence 100 à 180 °C, puis une calcination à une température de par exemple 250 à 1000 °C, et de préférence 300 à 600 °C, pendant une durée de 10 minutes à 10 heures, et de préférence de 30 minutes à 5 heures. Après calcination, le solide est refroidi sous atmosphère sèche et inerte, par exemple sous azote ou sous argon.

[0022] Le composé de l'aluminium promoteur  $(RO)_qAlR'_r$  peut être introduit sur le support par toutes



## PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference <b>PC/ZA00/F217</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. <b>PCT/ZA 00/ 00123</b>	International filing date (day/month/year) <b>06/07/2000</b>	(Earliest) Priority Date (day/month/year) <b>06/07/1999</b>
Applicant  <b>SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD</b>		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

## 1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☒ None of the figures.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 00/00123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/16 C07C15/107 C09K7/06 C11D1/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C09K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 39087 A (PROCTER & GAMBLE) 23 October 1997 (1997-10-23) page 23, line 19 -page 24, line 4 ---	1, 15
A	GB 2 258 258 A (DAVID BRANKLING) 3 February 1993 (1993-02-03) the whole document ---	16, 30, 31
E	EP 1 024 123 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 2 August 2000 (2000-08-02) paragraph '0002! -----	16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2000

Date of mailing of the international search report

04/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 00/00123

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9739087	A	23-10-1997	AU 2675497 A	07-11-1997
			AU 2734597 A	07-11-1997
			AU 2923197 A	07-11-1997
			AU 2991097 A	07-11-1997
			BR 9708678 A	03-08-1999
			BR 9708691 A	03-08-1999
			BR 9710429 A	17-08-1999
			BR 9710430 A	17-08-1999
			BR 9710431 A	17-08-1999
			BR 9710642 A	17-08-1999
			BR 9710655 A	17-08-1999
			CA 2252359 A	23-10-1997
			CA 2252362 A	23-10-1997
			CA 2252363 A	23-10-1997
			CA 2252424 A	23-10-1997
			CA 2252434 A	23-10-1997
			CA 2252435 A	23-10-1997
			CA 2252437 A	23-10-1997
			CZ 9803341 A	17-03-1999
			CZ 9803342 A	17-03-1999
			CZ 9803343 A	17-03-1999
			CZ 9803345 A	17-03-1999
			EP 0898606 A	03-03-1999
			EP 0906274 A	07-04-1999
			EP 0898607 A	03-03-1999
			EP 0898608 A	03-03-1999
			EP 0898609 A	03-03-1999
			EP 0898610 A	03-03-1999
			EP 0900181 A	10-03-1999
			HU 9901806 A	29-11-1999
			JP 3043434 B	22-05-2000
			JP 11507987 T	13-07-1999
			JP 11507955 T	13-07-1999
			JP 11507956 T	13-07-1999
			JP 2000503699 T	28-03-2000
			JP 2000508694 T	11-07-2000
			JP 2000503700 T	28-03-2000
			JP 11507957 T	13-07-1999
			NO 984789 A	15-12-1998
			NO 984790 A	15-12-1998
			NO 984791 A	15-12-1998
			WO 9738972 A	23-10-1997
			WO 9739088 A	23-10-1997
			WO 9739089 A	23-10-1997
			WO 9739090 A	23-10-1997
			WO 9739091 A	23-10-1997
			WO 9738957 A	23-10-1997
			US 6020303 A	01-02-2000
			US 6015781 A	18-01-2000
			US 6046152 A	04-04-2000
GB 2258258	A	03-02-1993	WO 9412589 A	09-06-1994
EP 1024123	A	02-08-2000	FR 2789072 A	04-08-2000